

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-147614

(43)Date of publication of application : 02.06.1998

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 12/24
C08F 20/04
H01L 21/027

(21)Application number : 08-306588

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1996

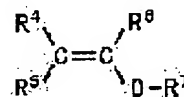
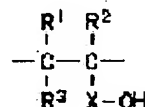
(72)Inventor : OCHIAI KOUSHIROU
KAMABUCHI AKIRA

(54) PRODUCTION OF RESIN HAVING PROTECTIVE GROUP CLEAVABLE WITH ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin having excellent performances for chemical amplification type positive type resist by controlling water content in a reaction system to a proper value.

SOLUTION: A resin having a structural unit represented by formula I (R1 and R2 are each H, an aliphatic hydrocarbon, an alkoxy or a halogen; R3 is H, an aliphatic hydrocarbon, an aryl, cyano, a halogen, etc.; X is an alkylene, an aryl or carbonyl) is reacted with an unsaturated compound represented by formula II [R4 and R5 are each H, an aliphatic hydrocarbon, an alkoxy, cyano or a halogen; R6 is H, an aliphatic hydrocarbon, an alkoxy, a halogen, etc.; R7 is an aliphatic hydrocarbon, a (substituted)alicyclic hydrocarbon, a trialkylsilyl, etc.] in the presence of an acid catalyst in a liquid phase in a water content of ≤0.5wt.% preferably 0.001-0.5wt.%. Furthermore, a catalyst not substantially containing a metal, e.g. p-toluenesulfonic acid is preferably used as the acid catalyst.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3533850

[Date of registration] 19.03.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-147614

(43)公開日 平成10年(1998)6月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 8/00
12/24
20/04
H 0 1 L 21/027

C 0 8 F 8/00
12/24
20/04
H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-306588

(22)出願日 平成8年(1996)11月18日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 落合 鋼志郎

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

(72)発明者 釜淵 明

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

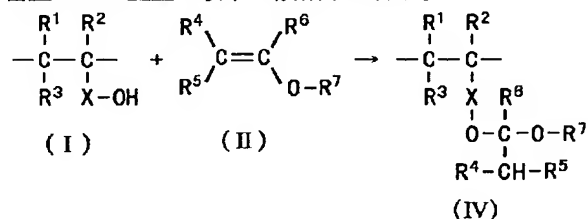
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸で開裂する保護基を有する樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】 水酸基を有する樹脂に、エノールエーテル基を有する化合物を反応させて、樹脂中の水酸基をアルコキシアルキルなどで保護する際、保護化率をほぼ一定に制御でき、化学増幅型ポジ型レジストに好適な樹脂を製造する方法を提供する。

【解決手段】 次式の反応を、酸触媒の存在下に、水分含量が0.5重量%以下の液相中で行う。



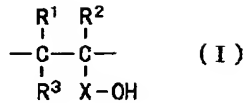
ルを表す。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶はそれぞれ、水素、アルキルなどを表すが、R⁴、R⁵及びR⁶のうち二つが結合して脂肪族性の環を形成してもよく、R⁷はアルキルなどを表すか、又はR⁵と結合して脂肪族性の環を形成し、Xはアルキレン、アリーレン又はカルボニ

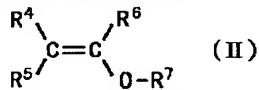
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ又はハロゲンを表し、 R^3 は、水素、脂肪族炭化水素基、アリール、シアノ、ハロゲン、カルボキシル又はカルボン酸エステル基を表し、 X は、アルキレン、アリーレン又はカルボニルを表す)で示される構造単位を有する樹脂と、式(II)



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ、シアノ若しくはハロゲンを表し、そして R^6 は、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ若しくはハロゲンを表すか、又は R^4 、 R^5 及び R^6 のうち二つが結合して脂肪族性の環を形成し、 R^7 は、エーテル結合で中断されていてもよい脂肪族炭化水素基、ビニルオキシで置換されていてもよい脂環式炭化水素基、トリアルキルシリル、アリール、アルカノイル若しくはアリーロイルを表すか、又は R^7 が R^5 と結合して脂肪族性の環を形成する)で示される不飽和化合物とを、酸触媒の存在下に、水分含量が0.5重量%以下の液相中で反応させることを特徴とする、酸で開裂する保護基を有する樹脂の製造方法。

【請求項2】液相中の水分含量が0.001~0.5重量%である請求項1記載の方法。

【請求項3】酸触媒が実質的に金属を含まない請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】蒸留により水を伴って留去されうる溶媒の存在下で反応を行う請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】式(I)で示される構造単位を有する樹脂及び酸触媒を溶媒に溶解したあと、この溶液を蒸留することにより溶媒の一部を留去するとともに水分を除去し、こうして水分が除去された溶液に式(II)で示される不飽和化合物を加えて反応を行う、請求項4記載の方法。

【請求項6】反応終了後の溶液を水洗分液することにより金属含量を低減させる請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】生成した樹脂を溶液として取り出す請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

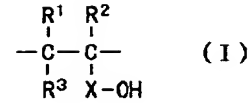
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸で開裂する保護基を有する樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、

2

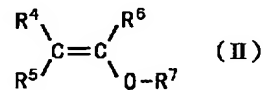
式(I)

【0002】



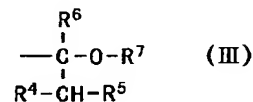
【0003】(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ又はハロゲンを表し、 R^3 は、水素、脂肪族炭化水素基、アリール、シアノ、ハロゲン、カルボキシル又はカルボン酸エステル基を表し、 X は、アルキレン、アリーレン又はカルボニルを表す)で示される構造単位を有する樹脂に、式(II)

【0004】



【0005】(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ、シアノ若しくはハロゲンを表し、そして R^6 は、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ若しくはハロゲンを表すか、又は R^4 、 R^5 及び R^6 のうち二つが結合して脂肪族性の環を形成し、 R^7 は、エーテル結合で中断されていてもよい脂肪族炭化水素基、ビニルオキシで置換されていてもよい脂環式炭化水素基、トリアルキルシリル、アリール、アルカノイル若しくはアリーロイルを表すか、又は R^7 が R^5 と結合して脂肪族性の環を形成する)で示される不飽和化合物、すなわちエノールエーテル基を有する化合物、を反応させることにより、式(I)で示される構造単位中の水酸基を、式(III)

【0006】



【0007】(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ前記の意味を表す)で示される基で、部分的に又は全面的に保護した樹脂を製造する方法に関するものである。

【0008】

【従来の技術】樹脂中にある水酸基の少なくとも一部を上記式(III)で示される基で保護した樹脂は、酸の作用によりその保護基が開裂して脱離し、アルカリに対して不溶性ないし難溶性の状態からアルカリ可溶性になるため、放射線照射により酸発生剤から発生する酸の触媒作用を利用するいわゆる化学増幅型レジストのバインダー成分として有用であることが知られている。

【0009】半導体集積回路の製造においては、高集積化に伴い、クォーターミクロンのパターン形成が要求されるようになっており、特にフッ化クリプトン(KrF)やフッ化アルゴン(ArF)からのエキシマーレーザーを利用

するリソグラフィーは、64MDRAM及び256MDRAMの製造を可能とすることから、注目されている。かかるエキシマレーザリソグラフィープロセスに適したレジストとして、酸触媒による化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが提案されている。化学増幅型レジストは、放射線照射部で酸発生剤から発生した酸を触媒とする反応によって、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性を発現させるものであり、これによってポジ型レジストが得られる。

【0010】化学増幅型のポジ型レジストには、ポリビニルフェノール系樹脂など、前記式(Ⅰ)で示される構造単位を有する樹脂の水酸基を、酸の作用により脱離する基で保護した樹脂が多く用いられている。そして、このような化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂には、水酸基のうち保護基が導入された割合、すなわち保護化率を種々にしたもの、用途に応じて要求されている。また、半導体集積回路の高集積化には、一般にレジスト中の金属分の低減が不可欠である。さらには、保護基は酸の作用により脱離するので、樹脂中に酸が微量でも存在すると、保存安定性などに顕著な影響を与えることも考えられる。このような化学増幅型ポジ型レジスト用として、安定した保護化率を有する樹脂を合成することは一般に困難であり、また得られる樹脂中の金属分及び酸の低濃度化についても非常に難しく、従来から、これらが化学増幅型ポジ型レジスト用樹脂の製造における課題とされていた。

【0011】化学増幅型ポジ型レジスト用の樹脂につき、従来から知られている合成法の一つとして、例えば、特開平 5-249682 号公報(= USP 5,468,589)の製造例2や、特開平 8-101507 号公報に記載されているような、保護基が導入されたモノマーと保護基が導入されていないモノマーとを別々に用意し、両者を共重合する方法がある。この方法によれば、保護化率はほぼ一定にすることができるものの、樹脂の重合度、多分散度、均一性(各共重合成分の分布状態)などを調整するのが難しく、一定の保護化率を有する均一な樹脂を作るには、非常に手間がかかっていた。また、ラジカル重合などでは反応熱を必要とする場合も多く、共重合過程で保護基ははずれる可能性もある。

【0012】一方、従来から知られている化学増幅型ポジ型レジスト用樹脂のもう一つの製造法としては、前記特開平 5-249682 号公報(= USP 5,468,589)の製造例3～5及び7～9や、特開平 3-282550 号公報に記載されているような、保護基のない樹脂に保護基を導入していく方法がある。この方法でも、反応を厳密に制御することが困難であり、反応のロット毎に保護化率が大きく変化するなどの問題があった。そのためか、この方法によって得られた保護基導入樹脂を用いたレジストにおいて、耐熱性、残膜率、塗布性、プロファイルなどの諸性能を一定にするのが難しく、そしてレジストの感度及び

解像度の向上にも限界があった。

【0013】また、従来の方法では一般に、保護基が導入された樹脂は粉体として取り出されていたが、こうして粉体の形で取り出された樹脂には、金属成分や酸が混入してくることが多く、それらの除去が非常に難しい。さらには、結晶性の悪い樹脂では、粉体としての取り出し自体が困難になることもある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記式(Ⅰ)の構造単位を有する樹脂に、前記式(Ⅱ)の不飽和化合物を反応させて、当該樹脂中の水酸基の少なくとも一部を前記式(Ⅲ)で示される基で保護した樹脂を製造するにあたり、保護化率をほぼ一定に制御でき、それにより、化学増幅型ポジ型レジストに用いた場合に優れた性能を発揮する樹脂を製造しうる方法を提供することにある。

【0015】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、前記式(Ⅰ)の構造単位を有する樹脂に前記式(Ⅱ)の不飽和化合物を反応させるにあたり、原料樹脂や溶媒、酸触媒などの反応資材から持ち込まれる水分が、反応結果に大きく影響を与えることを見出し、そして、この反応系内の水分含量を適正な値に調整することにより、化学増幅型ポジ型レジスト用として、優れた性能を有する保護基導入樹脂が得られることを見出した。本発明は、こうした知見に基づいて完成されたものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、前記式(Ⅰ)で示される構造単位を有する樹脂と、前記式(Ⅱ)で示される不飽和化合物とを、酸触媒の存在下に、水分含量が0.5重量%以下の液相中で反応させることにより、酸で開裂する保護基を有する樹脂を製造する方法を提供するものである。

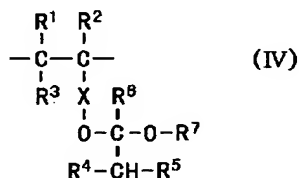
【0017】ここで、反応溶液中の水分が多くなると、その水も酸の存在下で式(Ⅱ)の不飽和化合物と反応して、式(Ⅱ)の不飽和化合物に水が付加した構造の副生成物を生ずる可能性があり、これが不純物になるとともに、式(Ⅰ)の構造単位を有する樹脂に対する式(Ⅱ)で示される不飽和化合物の反応効率が悪くなる。保護基導入後の樹脂中に不純物が多く存在することは、それを用いて得られるレジストの耐熱性、残膜率、塗布性、プロファイルなどの諸性能に悪影響を及ぼす可能性があるとともに、レジストの感度や解像度などにも悪影響を及ぼしかねない。そこで本発明は、反応溶液中の水分含量を0.5重量%以下とすることによって、このような問題を解決したものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明によれば、式(Ⅰ)で示される構造単位を有する樹脂と、式(Ⅱ)で示される不飽和化合物との反応により、式(Ⅰ)中の水酸基に前記式

(III) で示される保護基が導入されて、式 (I) で示される構造単位の数少なくとも一部が、次式 (IV)

【0019】



【0020】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び X は、それぞれ前記の意味を表す) で示される構造単位になった樹脂が得られることになる。

【0021】本発明で原料として用いる樹脂は、前記式 (I) の構造単位を有し、この構造単位は、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基又はカルボキシル性水酸基を有するものである。この樹脂は、式 (I) の構造単位を有していればよく、事実上この構造単位のみを有するいわゆる単独重合体のほか、式 (I) の定義に含まれる2種又はそれ以上の繰返し単位からなる共重合体や、式 (I) の構造単位とともに他の構造単位を有する共重合体であってもよい。

【0022】式 (I) において、 R^3 及び R^5 はそれぞれ、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ又はハロゲンである。ここで脂肪族炭化水素基は、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数2以上の場合には飽和でも不飽和でもよく、また炭素数3以上の場合には直鎖でも分枝状でもよいが、好ましくは飽和のもの、すなわちアルキルである。アルコキシも、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数3以上の場合には直鎖でも分枝状でもよい。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素などであることができる。

【0023】 R^3 は、水素、脂肪族炭化水素基、アリール、シアノ、ハロゲン、カルボキシル又はカルボン酸エステル基である。ここで脂肪族炭化水素基は、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数2以上の場合には飽和でも不飽和でもよく、また炭素数3以上の場合には直鎖でも分枝状でもよいが、好ましくは飽和のもの、すなわちアルキルである。アリールとしては、無置換の又は、アルキル、アルコキシ若しくはハロゲンのような置換基で置換されたフェニルなどを挙げることができる。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素などであることができる。カルボキシルは、 $-\text{COOH}$ なる基であり、そしてカルボン酸エステル基は、 $-\text{COOR}^{11}$ で示される基であり、ここに R^{11} は、炭化水素基、特に脂肪族又は脂環式炭化水素基である。

【0024】また X は、アルキレン、アリーレン又はカルボニルである。ここでアルキレンは、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数2以上の場合には直鎖でも分岐していてもよい。アリーレンは、例えば、無置換の又は、アルキル、アルコキシ若しくはハロゲンのよ

うな置換基で置換されたフェニレンなどであることができる。

【0025】式 (I) の構造単位を有する樹脂として、具体的には例えば、ポリビニルフェノール樹脂；ポリイソプロベニルフェノール樹脂；一部接触水素還元されたポリビニルフェノール樹脂；一部接触水素還元されたポリイソプロベニルフェノール樹脂；ビニルフェノールと、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、イソプロベニルフェノール、スチレン、 α -メチルスチレン、核アルキル又はアルコキシ置換スチレン等との共重合体；イソプロベニルフェノールと、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、核アルキル又はアルコキシ置換スチレン等との共重合体；スチレン、 α -メチルスチレン、核アルキル又はアルコキシ置換スチレン等との共重合体；アクリル酸及び/又はメタクリル酸と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル等との共重合体；脂肪族不飽和アルコールを一つのモノマーとする重合体又は共重合体などを挙げることができる。

【0026】また、上記水酸基を有する樹脂と反応させる式 (II) の不飽和化合物は、分子内にエノールエーテル基を少なくとも1個有し、水酸基を有しないものである。エノールエーテル基は、分子内に少なくとも1個あればよいが、複数個あっても構わない。

【0027】式 (II) において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ、シアノ若しくはハロゲンであり、そして R^6 は、水素、脂肪族炭化水素基、アルコキシ若しくはハロゲンであるか、又は R^4 、 R^5 及び R^6 のうち二つが結合して脂肪族性の環を形成する。また R^7 は、後述するように、 R^7 と結合して脂肪族性の環を形成することもできる。ここで脂肪族炭化水素基は、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数2以上の場合には飽和でも不飽和でもよく、また炭素数3以上の場合には直鎖でも分枝状でもよいが、好ましくは飽和のもの、すなわちアルキルである。アルコキシも、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数3以上の場合には直鎖でも分枝状でもよい。ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素などであることができる。

R^4 、 R^5 及び R^6 のうちの二つが結合する場合について説明すると、この結合は脂肪族性のものであり、飽和であってもオレフィン性不飽和であってもよい。例えば、 R^4 と R^6 が一緒になって、それらが結合する $-\text{C}=\text{C}-$ とともに、炭素数5～10程度のシクロアルケン環やシクロアルカジエン環などを形成することができる。また例えば、 R^4 と R^5 が一緒になって、それらが

結合する炭素原子とともに、炭素数5～10程度のシクロアルカン環やシクロアルケン環などを形成することができる。

【0028】 R' は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、トリアルキルシリル、アリール、アルカノイル若しくはアリーロイルであるか、又は R^1 と結合して脂肪族性の環を形成する。ここで脂肪族炭化水素基は、例えば炭素数1～6程度であることができ、炭素数2以上の場合は直鎖でも分枝状でもよいが、好ましくは飽和のもの、すなわちアルキルである。この脂肪族炭化水素基は、途中にエーテル結合が存在していてもよく、この場合は末端がビニルオキシになったものも有効である。脂環式炭化水素基は、例えば炭素数5～10程度であることができ、飽和でも不飽和でもよく、また環からアルキルなどが分岐していてもよい。この脂環式炭化水素基は、ビニルオキシで置換されていてもよい。トリアルキルシリルは、アルキル部分が炭素数1～6程度のもの、例えばトリメチルシリルやトリイソプロピルシリルなどであることができる。アリールは、例えば、無置換の又は、アルキル、アルコキシ若しくはハロゲンのような置換基で置換されたフェニルなどであることができる。アルカノイル及びアリーロイルは、式 $-C(=O)R^{12}$ で示される基であり、アルカノイルは R^{12} がアルキルのもの、そしてアリーロイルは R^{12} がアリールのものである。アルカノイルは、例えば、アセチルやプロピオンなど、炭素数2～6程度であることができる。アリーロイルは、例えば、ベンゾイルやそのアルキル、アルコキシ又はハロ置換体などであることができる。 R' が R^1 と結合する場合の例としては、両者で例えば炭素数2～6程度のアルキレン鎖を形成したものが挙げられる。このアルキレン鎖は、環外に分岐していてもよく、またアルコキシなどの置換基を有していてもよい。

【0029】式(II)で示される不飽和化合物として、具体的には例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 t -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、 n -ペンチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、 n -ヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、 n -ヘプチルビニルエーテル、シクロヘプチルビニルエーテル、1-メトキシプロペン及び2-メトキシプロペンのようなアルキルアルケニルエーテル類、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル及び1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテルのようなグリコールジアルケニルエーテル類、2,3-ジヒドロ-4H-ピラン、2,3-ジヒドロフラン、2-メトキシ-2,3-ジヒドロ-4H-ピラン、2-エトキシ-2,3-ジヒドロ-4H-ピ

ラン及び2-メトキシ-2,3-ジヒドロフランのような環状不飽和エーテル類、トリメチルシリルビニルエーテル及びトリイソプロピルシリルビニルエーテルのようなトリアルキルシリルビニルエーテル類、3-メトキシアクリロニトリルのようなシアノビニルエーテル類、1-シクロヘキセニルメチルエーテル及び1-シクロヘキセニルエチルエーテルのような1-シクロアルケニルアルキルエーテル類などが挙げられる。

【0030】本発明では、式(I)の構造単位を有する樹脂に、式(II)の不飽和化合物を反応させて、式(I)中の水酸基の少なくとも一部を前記式(III)で示される基で保護する。この反応により元の水酸基に導入される保護基の割合、すなわち保護率は、保護基導入後の樹脂の用途にもよるが、一般には原料樹脂中の水酸基のうち、5～100モル%の範囲から選択され、特に元の水酸基の一部、具体的には例えば5～90モル%の範囲で、式(III)の基を導入するのが好ましい。このためには、式(II)で示される不飽和化合物の種類にもよるが、この反応は平衡反応であることから、式(II)の不飽和化合物の使用量を、式(I)の構造単位を有する樹脂中の水酸基に対して5モル%以上で、適宜選択すればよい。

【0031】式(I)で示される構造単位を有する樹脂と式(II)で示される不飽和化合物との反応は、酸触媒の存在下で行われる。ここで用いる酸触媒は、有機酸でも無機酸でもよく、具体的には例えば、 p -トルエンスルホン酸、蔞酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、蟻酸、マレイン酸、フタル酸、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸などが挙げられる。酸触媒は、式(II)で示される不飽和化合物に対して、一般には0.0001～0.1モル倍の範囲で用いるのが好ましく、さらには0.001～0.01モル倍の範囲がより好ましい。酸触媒の量があまり少なくなると、反応が進みにくく、化学平衡に達するのに長時間を要する。また、その量があまり多くなると、式(II)の不飽和化合物がカチオン重合を起こしやすくなり、これにより保護率が低下しやすくなる。

【0032】反応にあたっては、通常、式(I)の構造単位を有する樹脂、酸触媒及び溶媒を混合して液相とし、そこへ式(II)の不飽和化合物を添加していくのが好ましい。そして、式(I)の構造単位を有する樹脂、酸触媒及び溶媒を混合してなる液相中には、各反応資材から持ち込まれた水分がある程度存在するので、本発明では、その液相中の水分を0.5重量%以下にしておく必要がある。この場合、式(I)の構造単位を有する樹脂、酸触媒及び溶媒として、それぞれの水分含量を十分に少なくしたあと混合することにより、反応溶液の水分含量を上記のようにすることも可能であるが、通常は、蒸留により水を伴って留去されうる有機溶媒を用い、これに式(I)の構造単位を有する樹脂及び酸触媒を溶解し、この溶液から、蒸留によってある程度の量の溶媒を

留去するとともに、水分も除去する方法が好ましく採用される。水分は可能なかぎり十分に除去するのが望ましいが、その量をあまりに少なくすることは、脱水コストを高め、実用的とはいえないので、通常は、水分含量が0.001~0.5重量%の範囲にあればよい。

【0033】ここで用いる溶媒は、前述の如く蒸留により水を伴って留去されうるもの、例えば、共沸脱水が可能な溶媒や、水よりも沸点の高い溶媒が好ましい。具体的には例えば、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソプロピルケトン及びメチルアミルケトンのようなケトン類、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、蟻酸n-プロピル、蟻酸イソプロピル、蟻酸n-ブチル、蟻酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル及びプロピオン酸イソブチルのようなエステル類、ヘプタン及びオクタンのような脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン及びニトロベンゼンのような芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドのようなアミド類、ジクロロエタン及び四塩化炭素のような脂肪族ハロゲン化炭化水素類などを挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0034】式(1)の構造単位を有する樹脂及び酸触媒を溶媒に溶かすにあたっては、式(1)の構造単位を有する樹脂の総重量に対し、溶媒を2~100重量倍の範囲で用いるのが好ましい。溶媒の量があまり少ないと、脱水蒸留の前及び後における樹脂の溶解度が足りなくなったり、攪拌動力の問題が出てきたりし、また水分の除去も十分でなくなりやすい。一方、樹脂濃度があまり低くなると、脱水蒸留に長時間を要することになる。

【0035】このような溶液から、脱水蒸留により、水分とともに一部の溶媒を除去するのであるが、この際、蒸留前の溶媒のうちの少なくとも30重量%、できれば少なくとも50重量%を留去させ、かつ蒸留後の溶液に残る溶媒量が、式(1)の構造単位を有する樹脂の総重量に対して、1~20重量倍となるようにするのが好ましい。留去させる溶媒の量があまり少ないと、反応溶液中の水分含量が本発明の上限値である0.5重量%を上

回ることがあり、一方、留去させる溶媒の量を極度に多くしようとすると、蒸留の時間が長くなり、また溶解度の制限や攪拌動力の問題も出てくるので、あまり好ましくない。脱水蒸留は、常圧又は減圧下に行うことができる。脱水蒸留の際の温度は減圧度によっても変化するが、一般には10~100℃の範囲とするのが望ましい。この脱水蒸留は、還流によって行うのも有効である。脱水蒸留後の溶液における樹脂濃度は、通常5~50重量%程度である。

【0036】こうして水分含量が低減された反応溶液中で、式(1)の構造単位を有する樹脂と式(II)の不飽和化合物との反応を行うのであるが、好ましくは、式

(1)の構造単位を有する樹脂及び酸触媒を溶解し、水分含量が低減された反応溶液中に、式(II)の不飽和化合物を添加して反応させる。この反応の温度は、使用する溶媒及び式(II)の不飽和化合物の沸点以下であればよい。ただし、式(II)の不飽和化合物が、エチルビニルエーテルのように揮発性の高いものである場合や、反応が著しい発熱を伴う場合、反応により樹脂中に導入された保護基が脱離しやすい場合などには、冷却しながら反応を行うのが好ましい。

【0037】反応時間は、用いる樹脂や不飽和化合物の種類によっても異なるが、通常0.1~250時間の範囲から選択される。好ましくは0.5~48時間の範囲である。反応時間があまり長くなると、式(II)で示される不飽和化合物の重合反応等、副反応を起こす可能性がある。また、反応時間があまり短いと、反応の平衡状態に達していない可能性がある。

【0038】反応終了後は、保護基が導入された樹脂を晶析などにより固体として取り出すこともできるが、生成物中の金属分や酸の含有量を少なくするために、反応溶液を水洗して分液するのが好ましい。この際、反応に用いた溶媒を含む反応溶液に水だけを加えて攪拌し、洗浄することもできるが、反応溶液に水を加えただけでは分液しないか、又は分液しにくい場合には、水とともに、分液用の有機溶媒を加えることも有効である。ここで加える分液用の溶媒は、反応に用いたものと同じでもよいし、それとは異なるものでもよいが、水と分液する必要があるため、通常は、水に対する溶解度が9重量%以下のものがよく、さらには、水に対する溶解度が5重量%以下のものがより好ましい。ここでいう水に対する溶解度は、20℃の水100gに溶ける最大量を意味する。またこの分液の際、各種の分液性改良方法を採用することもできるが、無機塩等の電解質を添加する方法は、低金属化が難しくなるので好ましくない。なお、反応終了後に反応溶液を一旦弱酸水溶液で洗浄してから分液し、次に酸を除去するために、水、例えば蒸留水やイオン交換水で洗浄することは、金属分をさらに低減することができるので、一層好ましい。

【0039】洗浄の際の温度は、通常5~80℃の範囲

から選ぶのが望ましく、より好ましくは10～50℃の範囲である。温度があまり高いと、洗浄時に保護基の脱離が進行してしまう可能性があるため、溶媒の融点以上であれば、なるべく低温で洗浄するのが望ましい。一方で、分液性向上のためには、洗浄時の温度をある程度上げるのもやむをえない。

【0040】このようにして洗浄したあとは、そのまま溶液の形で製品とすることもでき、また適当な方法で濃縮して、樹脂濃度を高めた製品とすることもできる。濃縮を行う場合は、溶媒除去のための通常の方法が採用できる。またもちろん、洗浄後の溶液から晶析その他の方法により、保護基が導入された樹脂を固体として取り出すことも可能である。本発明によれば、所望の割合で保護基が導入され、かつ金属分や酸の含有量が低減された樹脂を溶液の形で取り出すことができ、それをそのままレジスト液調製のために用いることができるので、好都合である。

【0041】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。以下の例において、水分含量はカールフィッシャー法により測定し、樹脂の重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフ(GPC)法により測定し、樹脂溶液中の固形分は加熱質量減量法により測定し、保護基が導入された樹脂の保護率は核磁気共鳴(NMR)により測定し、樹脂溶液中の金属分は誘導結合プラズマ(ICP)質量分析法により測定し、樹脂溶液中のp-トルエンスルホン酸含量はイオンクロマトグラフ法により測定した。

【0042】実施例1

1リットル容量のナス型フラスコに、重量平均分子量16,800のポリ(p-ビニルフェノール)40g(モノマー単位として0.333モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物0.057g、及びメチルイソブチルケトン480gを仕込み、攪拌して樹脂を溶解させた。溶解後、60℃、60Torrの条件で、261.86gの溶媒を減圧留去した。減圧蒸留後の溶液の水分量を測定したところ、0.043モルであり、溶液全体に対して0.30重量%であった。

【0043】この樹脂溶液を、メカニカルスターラー及び冷却管が取り付けられた四つ口フラスコに入れ、その後0.5時間かけて窒素置換した。この溶液を15℃に冷却したあと、滴下ロートを用いて、エチルビニルエーテル14.4g(0.20モル、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基に対して0.60当量)を10分かけて滴下した。25℃で5時間攪拌後、底抜きコックを有する1リットル容量のセパラブルフラスコに溶液を移し、メチルイソブチルケトン98.17g及びイオン交換水123.57gを加えて分液した。得られた有機層をイオン交換水123.57gで洗浄してから分液し、さらにこの水

洗分液をもう1度繰り返した。こうして得られた有機層から、エバポレーターを用いて267.8gの溶媒を留去したあと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを396.54g加え、次にエバポレーターを用いて溶媒の一部を留去して、152.07gの樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の分析結果は、以下のとおりであった。

【0044】水分0.30重量%、

重量平均分子量 23,400、

10 固形分33.26重量%、

保護率47.2%(エチルビニルエーテルの転化率78.7%)、

金属分：ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、クロム及び鉛各1ppb以下、

p-トルエンスルホン酸1ppm以下。

【0045】実施例2

1リットル容量のナス型フラスコに、重量平均分子量10,100のポリ(p-ビニルフェノール)40g(モノマー単位として0.333モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物0.033g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート480gを仕込み、攪拌して樹脂を溶解させた。溶解後、60℃、30Torrの条件で、274.65gの溶媒を減圧留去した。減圧蒸留後の溶液の水分量を測定したところ、0.019モルであり、溶液全体に対して0.14重量%であった。

【0046】この樹脂溶液を、メカニカルスターラー及び冷却管が取り付けられた四つ口フラスコに入れ、その後0.5時間かけて窒素置換した。この溶液を15℃に冷却したあと、滴下ロートを用いて、エチルビニルエーテル8.4g(0.116モル、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基に対して0.35当量)を10分かけて滴下した。25℃で5時間攪拌後、底抜きコックを有する1リットル容量のセパラブルフラスコに溶液を移し、メチルイソブチルケトン126.88g及びイオン交換水126.88gを加えて分液した。得られた有機層をイオン交換水126.88gで洗浄してから分液し、さらにこの水洗分液をもう1度繰り返した。こうして得られた有機層から、エバポレーターを用いて105.92gの溶媒を留去したあと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを241.71g加え、次にエバポレーターを用いて溶媒の一部を留去して、174.84gの樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の分析結果は、以下のとおりであった。

【0047】水分0.14重量%、

重量平均分子量 13,900、

固形分24.67重量%、

保護率29.1%(エチルビニルエーテルの転化率83.1%)、

50 金属分：ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシ

ウム、鉄、銅、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、クロム及び鉛各1ppb以下、
p-トルエンスルホン酸1ppm以下。

【0048】比較例1

メカニカルスターラー及び冷却管が取り付けられた500ml容量の四つ口フラスコに、重量平均分子量7,300のポリ(p-ビニルフェノール)25g(モノマー単位として0.208モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物0.053g、及び1,4-ジオキサン250gを仕込み、攪拌して樹脂を溶解させた。この溶液の水分量を測定したところ、0.095モルであり、溶液全体に対して0.62重量%であった。

【0049】この樹脂溶液を15℃に冷却したあと、滴下ロートを用いて、エチルビニルエーテル12.0g(0.166モル、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基に対して0.80当量)を10分かけて滴下した。25℃で5時間攪拌後、この溶液をイオン交換水1435gに加えて晶析させた。析出物を液体から分離したあと、洗浄のため再び1,4-ジオキサン216.7gに溶かし、イオン交換水1435gに加えて晶析させた。得られた析出物を液体から分離し、30℃で24時間減圧乾燥して、28.2gの粉体を得た。この粉体の分析結果は、以下のとおりであった。

【0050】水分0.63重量%、
重量平均分子量9,200、
固形分93.3重量%、
保護化率34.4%(エチルビニルエーテルの転化率43.0%)。

【0051】比較例2

メカニカルスターラー及び冷却管が取り付けられた500ml容量の四つ口フラスコに、重量平均分子量7,300のポリ(p-ビニルフェノール)25g(モノマー単位として0.208モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物*

*0.047g、及びメチルイソブチルケトン150gを仕込み、攪拌して樹脂を溶解させた。この溶液の水分量を測定したところ、0.113モルであり、溶液全体に対して1.16重量%であった。

【0052】この樹脂溶液に、滴下ロートを用いてエチルビニルエーテル9.0g(0.125モル、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基に対して0.60当量)を10分かけて滴下した。25℃で5時間攪拌後、底抜きコックを有する1リットル容量のセバラブルフラスコに溶液を移し、イオン交換水184gを加えて分液した。得られた有機層をイオン交換水126.88gで洗浄してから分液し、さらにこの水洗分液をもう1度繰り返した。こうして得られた有機層から、エバポレーターを用いて溶媒の一部を留去したあと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを184g加え、次にエバポレーターを用いて溶媒の一部を留去して、101.03gの樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の分析結果は、以下のとおりであった。

【0053】水分1.16重量%、
重量平均分子量8,400、
固形分26.8重量%、
保護化率5.9%(エチルビニルエーテルの転化率9.8%)。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、水酸基を有する樹脂に対して、エノールエーテル基を有する化合物を効率的に反応させて保護基を導入することができ、したがって、所望の保護化率を有する樹脂を容易に製造することができる。また本発明によれば、保護基が導入された樹脂を溶液の形で取り出した場合でも、その樹脂溶液中の酸濃度が小さく、したがって、保護基を有するが、保存安定性に優れた樹脂が得られる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年11月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】重量平均分子量23,400、
固形分33.26重量%、
保護化率47.2%(エチルビニルエーテルの転化率78.7%)、
金属分：ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、クロム及び鉛各1ppb以下、
p-トルエンスルホン酸1ppm以下。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】重量平均分子量13,900、
固形分24.67重量%、
保護化率29.1%(エチルビニルエーテルの転化率83.1%)、
金属分：ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、銅、マンガン、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、クロム及び鉛各1ppb以下、
p-トルエンスルホン酸1ppm以下。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0050
【補正方法】変更
【補正内容】
【0050】重量平均分子量 9,200、
固形分93.3重量%、
保護化率34.4%（エチルビニルエーテルの転化率43.0%）。
【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0053
【補正方法】変更
【補正内容】
【0053】重量平均分子量 8,400、
固形分26.8重量%、
保護化率5.9%（エチルビニルエーテルの転化率9.8%）。